

高响应NaTaO₃/SnO₂湿度传感器的制备及性能研究

米彦辉, 李 鹏*

新疆大学物理科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐

收稿日期: 2023年4月6日; 录用日期: 2023年5月11日; 发布日期: 2023年5月19日

摘 要

本文采用水热法制备NaTaO₃/SnO₂纳米材料, 系统地研究了其湿度传感性能。实验结果表明, NaTaO₃/SnO₂复合材料比表面积比纯NaTaO₃更大, 这使得复合材料表面吸附更多的水分子, 增强了NaTaO₃/SnO₂湿度传感器的性能。NaTaO₃/SnO₂复合材料表面氧空位含量明显提升, 使其吸附大量水分, 促进水分子分解为导电离子, 提高NaTaO₃/SnO₂湿度传感器的响应和恢复速度。该NaTaO₃/SnO₂湿度传感器电阻达到3个数量级, 在11%~95%相对湿度范围内具有高响应度(303,959%)、良好的线性度、低的湿滞(1.99%)、长期稳定性和快的响应和恢复时间(分别为15 s和13 s)。通过对NaTaO₃/SnO₂湿度传感器的复阻抗谱分析, 对其传感机理进行了解释。NaTaO₃/SnO₂复合材料的成功制备也为具有高湿敏性能的NaTaO₃基电阻传感器的设计开辟了新的方向。

关键词

NaTaO₃/SnO₂, 氧空位, 高响应度

Study on the Preparation and Performance of NaTaO₃/SnO₂ Humidity Sensor with High Response

Yanhui Mi, Peng Li*

School of Physics and Technology, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang

Received: Apr. 6th, 2023; accepted: May 11th, 2023; published: May 19th, 2023

Abstract

NaTaO₃/SnO₂ nanomaterials were prepared by hydrothermal method, and their humidity sensing

*通讯作者。

properties were studied systematically in this paper. The experimental results show that the specific surface area of $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ composite is larger than that of pure NaTaO_3 , which makes the surface of the composite absorb more water molecules and enhances the response of $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ humidity sensor. The oxygen vacancies on the surface of $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ composite material are significantly increased, which makes it absorb a large amount of water, promote the decomposition of water molecules into conductive ions, and improve the response and recovery speed of $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ humidity sensor. The $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ humidity sensor has a resistance of 3 orders of magnitude, high responsiveness (303,959%), good linearity, low hysteresis (1.99%), long-term stability and fast response and recovery time (15 s and 13 s, respectively) in the range of 11%~95% relative humidity. By analyzing the complex impedance spectrum of $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ humidity sensor, the sensing mechanism was explained. The successful preparation of $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ composites also provides a new direction for the design of high humidity-sensitive NaTaO_3 -based resistance sensors.

Keywords

$\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$, Oxygen Vacancy, High Response

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

湿度传感不仅应用于大气监测、国防科技和航空航天等行业中,而且在日常生活中还应用于工农业生产、食品加工和粮食蔬菜运输储存等方面。随着社会和科技的发展,人们对湿度传感器也有了更多的要求,进一步需求响应度更高、响应和恢复时间更短、可重复性和稳定性以及选择性更好的湿度传感器。因此,研究开发高性能的湿度传感器是非常必要的。 NaTaO_3 不仅具有钙钛矿化合物制备响应快、长期稳定性好的独特优点,也具有与水相互作用的活性位点,且有一定湿敏性能,可以将其应用在湿度传感器中。然而,纯 NaTaO_3 湿度传感器的性能受比表面积和氧空隙的影响,存在线性度差、测试范围有限、恢复时间长[1]等缺点。

为了提高 NaTaO_3 湿度传感器的性能,通常采用掺杂和复合的方法。 SnO_2 由于其结构简单、容易制备、电化学稳定性好、成本低廉等优点,常被用于制作湿度传感器。 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料的形成可以促进产生更大的比表面积,可以吸收更多的水分子,从而提高 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 湿度传感器的响应。此外, $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料表面产生了丰富的氧空位缺陷,可以吸附大量水分子,并将水分子分解成导电离子,使复合材料的电导率有明显的提高,进而缩短了 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 湿度传感器的响应时间。

本研究采用水热法制备了 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 湿度传感器。通过对 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 湿度传感器的复阻抗谱分析,对其传感机理进行了解释。

2. 实验

2.1. 材料制备

无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、氢氧化钠(NaOH)购自天津市鑫铂特化工有限公司。五氧化二钽(Ta_2O_5)、五水四氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)购自阿拉丁试剂有限公司。化学试剂均为分析级(AR),无需纯化;此外,实验全部过程均使用去离子水。

首先, 分别将 0.002 mol 的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 Ta_2O_5 加入含有 40 ml 无水乙醇溶液的中, 磁力搅拌形成白色乳浊液 A。在装有 20 ml 去离子水的烧杯中加入 0.1 mol 的 NaOH, 形成透明 B 溶液。将白色乳浊液 A 逐滴加入到透明 B 溶液形成 C 溶液。将 C 溶液转移到 100 特氟龙内衬的不锈钢高压釜中, 160°C 反应 12 h。自然冷却到室温, 多次洗涤和离心处理。沉淀物在 80°C 下干燥 8 h, 得到白色粉末。最白色粉末在 350°C 退火 3 h, 得到最终产物 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 。

2.2. 表征

材料的结晶度和相结构分析所用的仪器是德国布鲁克 D8 Advance X-射线衍射谱; 形貌结构是由日本日立 SU8010 扫描电子显微镜测试获得。使用英国克拉托斯 Axis Supra X-射线光电子能谱分析表面组成和元素状态。样品的结构使用美国赛默飞世尔 Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪进行了识别。

2.3. 湿敏性能测试流程

首先, 将 1 ml 去离子水和制备的样品分别少量倒入玛瑙研钵中研磨成糊状, 涂在 Ag-Pd 叉指电极表面。然后, 将 Ag-Pd 叉指电极置于 80°C 的烘箱中 6 h, 形成湿度传感元件。在 24°C 的温度下使用德国札纳公司 Zennium X 工作站进行湿度感应性能测试, 测试交流电压设置为 1 V。使用 LiCl、 MgCl_2 、 K_2CO_3 、NaBr、NaCl、KCl 和 KNO_3 饱和盐溶液分别获得 11%、33%、43%、59%、75%、85% 和 95% 的相对湿度 (RH) 环境。将湿度传感器置于不同的 RH 环境中进行测试, 测试过程如图 1 所示。将 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 湿度传感器依次放置在 11%~95% RH 环境中, 在每一个相对湿度环境一段时间后电阻达到一个稳定值, 然后迅速切换到下一个湿度环境, 转换时间小于 1 s。

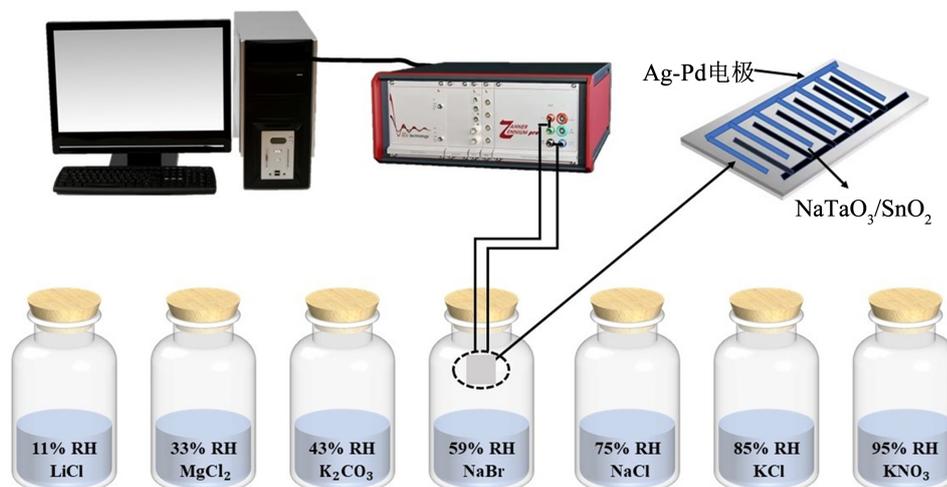


Figure 1. Performance test process of $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ humidity sensor
图 1. $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 湿度传感器性能测试过程

3. 讨论

3.1. 材料表征与分析

图 2 所展示的是 NaTaO_3 、 SnO_2 和 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料的 X 射线衍射谱图 (XRD), 我们可以通过 XRD 来分析每个样品的结晶度和相结构。我们可以清楚地看到图中 SnO_2 和 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 样品的衍射峰, 分别在 26.58° 、 33.87° 、 51.77° 、 65.96° 、 83.71° 和 89.77° 对应于 (110)、(101)、(211)、(301)、(222) 和 (312) 的晶格平面, 这与正方金红石型 SnO_2 (JCPDS, No. 71-0652) 晶面一致 [2] [3]。 NaTaO_3 和 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 样

品的衍射峰, 分别在 22.9° 、 32.46° 、 46.64° 、 58.11° 和 68.25° 对应于(020)、(200)、(202)、(123)和(242)的正交晶型 NaTaO_3 (JCPDS, No. 25-0863)吻合[4]。由图 2 可知, $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 样品衍射峰中含有正交晶型 NaTaO_3 和正方金红石型 SnO_2 衍射峰。结果表明, $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 样品的相组成为 SnO_2 和 NaTaO_3 的混合物。图 2 的 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 样品中 NaTaO_3 衍射峰的面积大于 SnO_2 衍射峰面积, 说明 NaTaO_3 含量较多。图 2 中 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 样品衍射峰较窄且尖锐, 说明结晶度好。同时, 在 XRD 分析中未检测到其他杂峰, 说明 SnO_2 和 NaTaO_3 具有化学相容性。

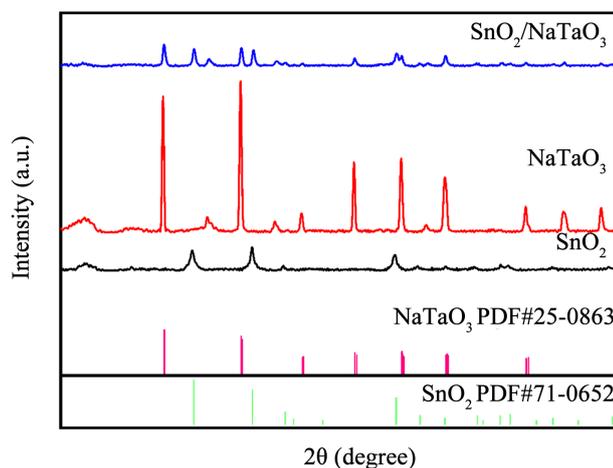


Figure 2. XRD spectra of NaTaO_3 , SnO_2 and $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ composites

图 2. NaTaO_3 、 SnO_2 和 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料的 XRD 谱图

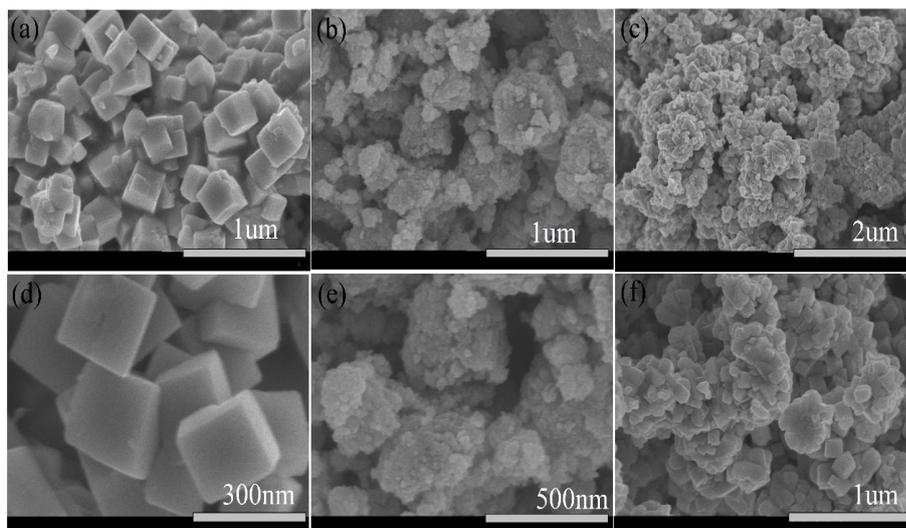


Figure 3. SEM images of NaTaO_3 (a) and (d), SnO_2 (b) and (e) and $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ (c) and (f) composites

图 3. NaTaO_3 (a)与(d)、 SnO_2 (b)与(e)和 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ (c)与(f)复合材料的 SEM 图

为了解样品的表面形貌。对 NaTaO_3 、 SnO_2 和 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料的 SEM 图像进行分析, 进一步表征其表面形貌。从图 3(a)和图 3(d)中可以看出, NaTaO_3 以 300 nm 的立方体颗粒形式出现, 并且观察到轻微的团聚现象。如图 3(b)和图 3(e)所示, SnO_2 以不规则的直径为 500 nm 的扁平花状颗粒形式出现, 并且观察到大量团聚现象。从图 3(c)和图 3(f)中我们可以看到, $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 样品有良好的结晶度, NaTaO_3

附着在 SnO_2 表面, 并且 NaTaO_3 含量多于 SnO_2 , 这与图 2 中 XRD 分析的结果相一致。图 3(c)和图 3(f) 中 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料有粗糙的表面也反映了复合材料比 NaTaO_3 具有更大的比表面积; 这些属性有助于产生大量的吸附位点, 能吸附大量的水分子, 从而提高了传感器的响应。

为了解样品材料的化学状态和组成, 对样品进行了 XPS 分析, 研究了 NaTaO_3 、 SnO_2 和 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料的化学状态和组成。在图 4(a) 的 XPS 全谱中可以看出, $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料中含有 Ta、O、Na 和 Sn, 进一步验证了复合材料制备是成功的。如图 4(b) 所示, 可以明显看到 SnO_2 和 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 的 Sn 3d 峰。在 SnO_2 中, Sn 3d_{5/2} 特征峰处的结合能为 486.706 eV, 在 Sn 3d_{3/2} 特征峰处的结合能为 495.173 eV, 在 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料中, Sn 3d_{5/2} 特征峰处的结合能和 Sn 3d_{3/2} 特征峰处的结合能分别为 486.209 eV 和 494.671 eV。在 SnO_2 和 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 中, Sn 3d_{3/2} 与 Sn 3d_{5/2} 特征峰处的结合能之差都为 8.46 eV, 此结果表明, 样品中的 Sn 是以 Sn^{4+} 的形式存在[5] [6]。在图 4(b) 中, 我们可以清楚地看到在 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料中, Sn 3d 峰的位置相对于 SnO_2 的 Sn 3d 峰的位置移动了; 并且峰值向结合能低的方向移动, 这也表明 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料中 Sn 的结合能有所降低。

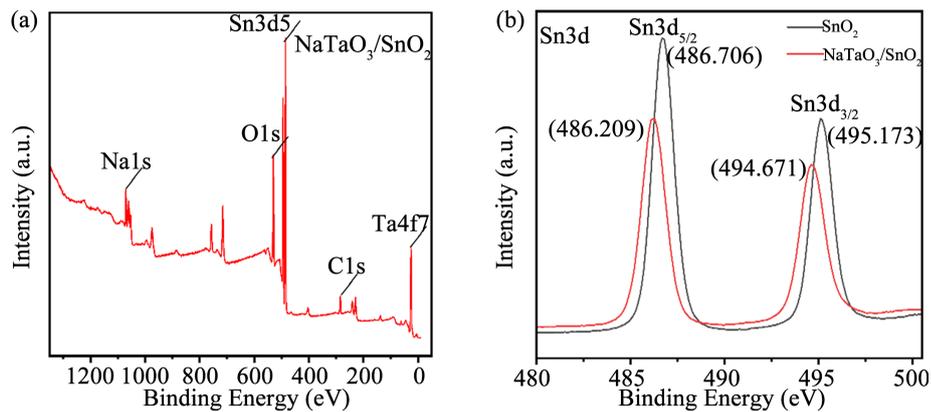


Figure 4. (a) The full XPS spectrum of $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ composite; (b) The Sn 3d spectrum of $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ composite and SnO_2 material

图 4. (a) $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料 XPS 光谱全谱; (b) $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料和 SnO_2 材料的 Sn 3d 光谱

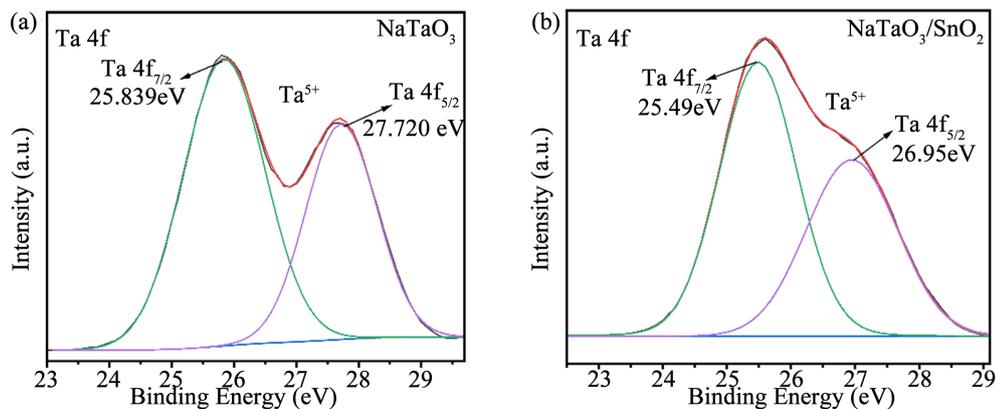


Figure 5. (a) Ta 4f spectrum of NaTaO_3 material; (b) Ta 4f spectrum of $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ composite

图 5. (a) NaTaO_3 材料的 Ta 4f 光谱; (b) $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 复合材料的 Ta 4f 光谱

图 5(a) 显示了 NaTaO_3 的 $\text{Ta } 4f_{7/2}$ 和 $\text{Ta } 4f_{5/2}$ 两个特征峰下的结合能分别为 25.839 eV 和 27.720 eV, 其能带能差为 1.88 eV, 表明材料中存在正常的 Ta^{5+} 状态[7] [8]。图 5(b) 中, $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 的 $\text{Ta } 4f_{7/2}$ 和 $\text{Ta } 4f_{5/2}$

的两个特征峰下的结合能分别为 25.29 eV 和 27.05 eV, 其能带能差为 1.76 eV, 虽然能带差发生了细微的减小, 但是材料中的 Ta 仍然是以 Ta^{5+} 的形式存在[9]。

$NaTaO_3$ 、 SnO_2 和 $NaTaO_3/SnO_2$ 复合材料的 O 1s 光谱如图 6 所示。O 1s 峰, 可分为 O_1 、 O_2 和 O_3 峰, 其中 O_1 代表晶格氧, O_2 代表氧空位, O_3 代表化学吸附解离氧[10][11][12][13]。在图 6(a)中, 可以清楚地看到 $NaTaO_3$ 的三个 O 1s 峰的结合能分别为 529.74 eV、531.18 eV 和 533.74 eV。 SnO_2 的三个 O 1s 峰的结合能分别为 530.546 eV、530.755 eV 和 531.729 eV, 如图 6(b)中所示。在图 6(c)中, $NaTaO_3/SnO_2$ 的三个 O 1s 峰的结合能分别为 529.603 eV、530.256 eV 和 531.581 eV。在表 1 中, $NaTaO_3$ 、 SnO_2 和 $NaTaO_3/SnO_2$ 复合材料中 O_2 的含量分别为 18.4%、37.8%和 45.52%。 $NaTaO_3/SnO_2$ 复合材料的 O_2 面积明显增大了许多, 而且其 O_2 的面积和占比远大于 $NaTaO_3$ 和 SnO_2 中的。众所周知的是, 氧空位(O_2)不仅促进表面水分子的吸附, 而且促进水分子的分解[14]。因此, 在 $NaTaO_3/SnO_2$ 复合材料表面的大量的氧空位不仅能够吸附大量的水分子, 还能促进表面水分子分解为导电离子, 提高了响应速度, 降低了响应恢复时间, 从而增强了湿敏传感器的湿敏性能。

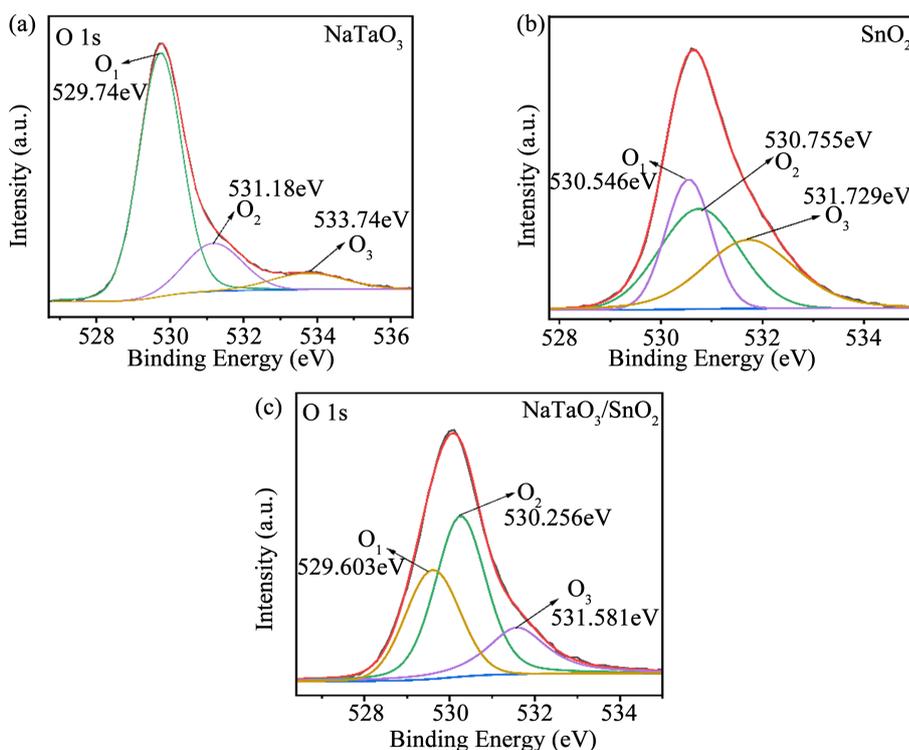


Figure 6. O 1s spectra of $NaTaO_3$ (a) SnO_2 (b) and $NaTaO_3/SnO_2$ (c) composites

图 6. $NaTaO_3$ (a)、 SnO_2 (b)和 $NaTaO_3/SnO_2$ (c)复合材料的 O 1s 光谱

Table 1. The respective peak positions and percentages of O_1 , O_2 and O_3 in the O 1s spectra

表 1. 在 O 1s 光谱中, O_1 、 O_2 和 O_3 各自的峰位和百分比

样品	O 的种类	结合能(eV)	相对百分率(%)
$NaTaO_3$	O_2	531.18	18.4
SnO_2	O_2	530.755	37.8
$NaTaO_3/SnO_2$	O_2	530.256	45.52

在图 7 中, 利用 FTIR 分析了 NaTaO₃、SnO₂ 和 NaTaO₃/SnO₂ 复合材料的化学键。在 NaTaO₃ 中, 在 649.35 cm⁻¹ 和 3357.03 cm⁻¹ 处有二个峰, 分别对应于 Ta-O 的拉伸振动模式和 O-H 的拉伸振动模式[15] [16]。图中 SnO₂ 有三个峰, 在 625.87 cm⁻¹ 处为 Sn-O 拉伸振动模式, 在 1634.82 cm⁻¹ 处为水分子的弯曲振动模式, 在 3390.11 cm⁻¹ 处也为 O-H 的拉伸振动模式[17] [18] [19]。然而, 由于 NaTaO₃/SnO₂ 复合材料在 350 摄氏度条件下退火的原因, 导致部分 O-H 消失。因此, NaTaO₃/SnO₂ 复合材料也只有两个明显的峰, 在 618.64 cm⁻¹ 处的是 Ta-O 和 Sn-O 的拉伸振动模式, 在 3383.74 cm⁻¹ 处的仍然是 NaTaO₃/SnO₂ 的拉伸振动模式。O-H 为亲水基团, 有助于吸收水分子, 从而增强了湿敏传感器的性能。在本文中, 湿度传感器的湿敏性能主要还是通过氧空位(O₂)来体现的。

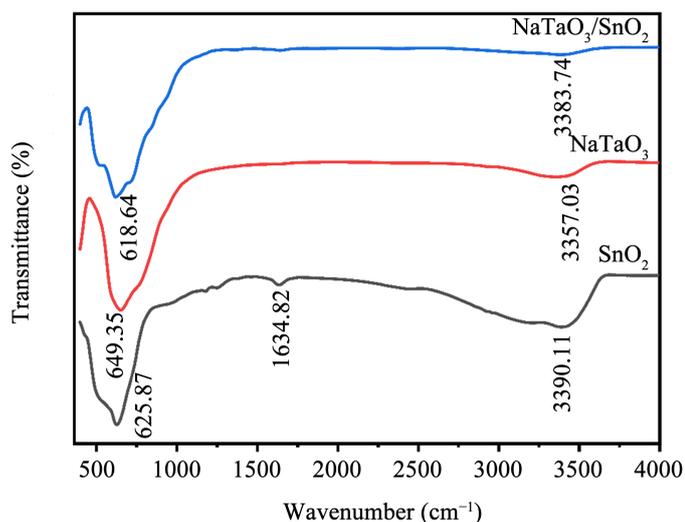


Figure 7. FTIR spectra of NaTaO₃, SnO₂ and NaTaO₃/SnO₂ composites

图 7. NaTaO₃、SnO₂ 和 NaTaO₃/SnO₂ 复合材料的 FTIR 光谱

3.2. NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器的湿敏性能

图 8(a)为在工作频率为 100 Hz 的条件下, NaTaO₃、SnO₂、NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器在不同相对湿度下的阻抗变化曲线。在图中, 可以看出 NaTaO₃ 和 SnO₂ 湿度传感器的阻抗变化是 2 个多数量级, 而 NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器的阻抗变化提高到了 3 个数量级。此外, 还可以发现 NaTaO₃ 湿度传感器在 11% 相对湿度到 33% 相对湿度之间阻抗几乎没变, 这说明 NaTaO₃ 湿度传感器在低湿度不响应, 其线性度很差, 而 SnO₂ 和 NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器线性度好。

NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器不仅阻抗变化大, 而且线性度好。因此, NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器优于 NaTaO₃ 和 SnO₂ 湿度传感器。响应度计算公式[20]如(1)所示:

$$R = \frac{R_L - R_H}{R_H} \times 100\% \quad (1)$$

其中, R_L 是湿度传感器在 11% 相对湿度环境下的阻抗值, R_H 是 95% 相对湿度环境下的阻抗值。

利用响应度公式(1)计算出 NaTaO₃、SnO₂、NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器的响应分别为 160,201%、17,378% 和 303,959%。NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器的响应度最大, 主要是因为复合材料具有丰富的氧空位(O₂), 非常有利于吸附水分子并分解水分子, 增加了响应度, 缩短了响应恢复时间。

图 8(b)研究了不同频率下 NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器阻抗随相对湿度的变化而变化。随着相对湿度的

增大, 传感器阻抗在 40 kHz~100 kHz 范围内呈下降趋势。NaTaO₃/SnO₂ 传感器在 40 Hz 和 100 Hz 时响应度高, 然而在 40 Hz 下, 低相对湿度环境中响应不明显并且线性度较差。从 1 kHz 到 100 kHz, NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器在较低相对湿度时几乎没有明显的响应, 导致整体线性度较差。这种现象主要是由于水分子在高频下不易极化造成的[20] [21] [22]。因此, 可以看出 NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器的最佳工作频率是 100 Hz。

图 8(c) 是不同相对湿度水平下 NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器对水分子的吸附和解吸过程。在 RH 相同条件下, 吸附和解吸的阻抗最大差可定义为滞后。

湿滞误差公式如(2)所示:

$$\gamma H = \frac{\Delta H_{\max}}{2F_{FS}} \quad (2)$$

其中, ΔH_{\max} 为阻抗在吸附和解吸过程的最大差值, F_{FS} 为满量程输出[23]。

最大滞后发生在 43% RH 下, 用湿滞误差公式(2)计算得出 NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器滞后误差为 1.99%。NaTaO₃/SnO₂ 传感器吸附解析过程曲线很相似, 说明可逆性好。图 8(d) 为 NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器在最佳频率 100 Hz 条件下的线性拟合响应函数。其函数公式如(3)所示:

$$Y = 1.059 \times 10^8 e^{-X/20.29} - 2.37 \times 10^6 \quad (3)$$

其中, X 为 RH, Y 为阻抗。

其回归系数为($R^2 = 0.9817$), 这说明 NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器的线性度还是很不错的。

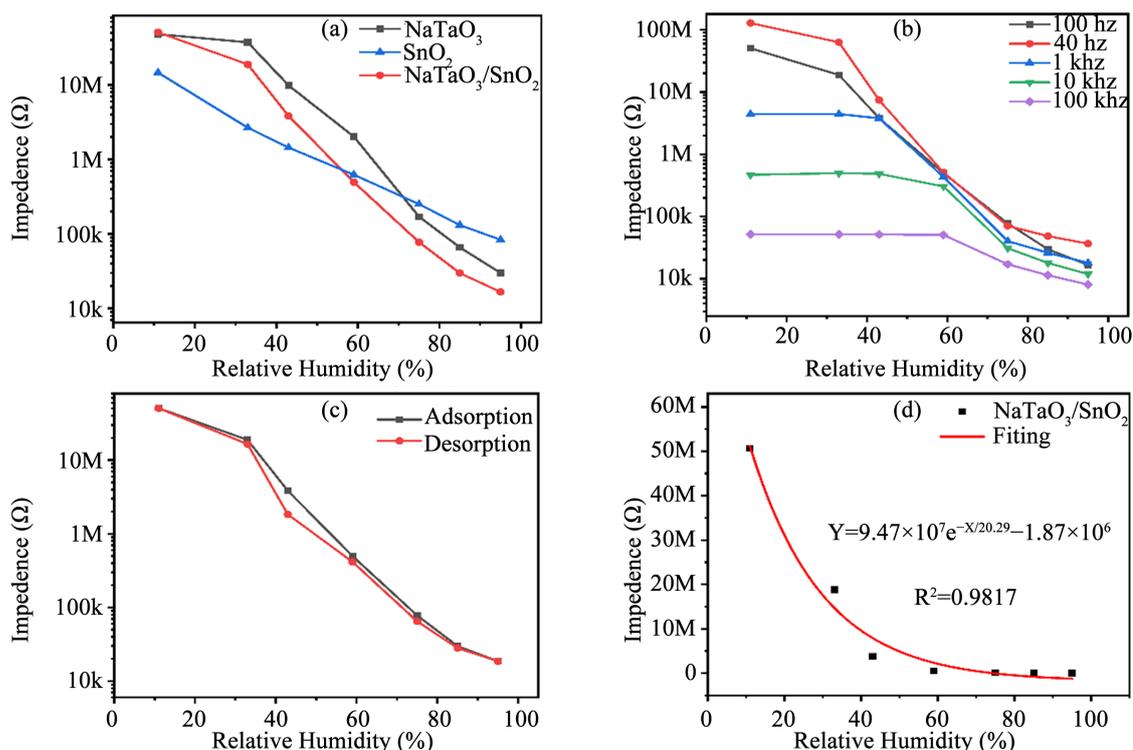


Figure 8. (a) Impedance variation of NaTaO₃, SnO₂ and NaTaO₃/SnO₂ humidity sensors at the optimum frequency of 100 Hz for different relative humidity environments; (b) Impedance variation of NaTaO₃/SnO₂ humidity sensor at different frequencies with relative humidity; (c) Wet hysteresis line of NaTaO₃/SnO₂ humidity sensor; (d) Linear fitted response function of NaTaO₃/SnO₂

图 8. (a) NaTaO₃、SnO₂、NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器在最佳频率 100 Hz 不同相对湿度环境下的阻抗变化; (b) NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器在不同频率下的阻抗随相对湿度的变化; (c) NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器的湿滞回线; (d) NaTaO₃/SnO₂ 的线性拟合响应函数

图 9(a)为 NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器在 11%相对湿度和 95%相对湿度下连续 3 个周期的响应和恢复曲线测试。响应或恢复时间定义为水分子的吸附或解吸过程中阻抗变化值达到稳态变化的 90%所需的时间[24] [25]。可计算出 NaTaO₃/SnO₂ 传感器的响应和恢复时间分别为 15 s 和 13 s。NaTaO₃/SnO₂ 展现出快的响应和恢复速度, 这主要是由于 NaTaO₃/SnO₂ 复合材料表面存在大量的氧空位(O₂), 使水分子快速分解为 H₃O⁺, H₃O⁺为导电离子, 从而提高了湿度传感器的响应速度[14]。如图 9(b)所示, 测量了 30 天内的 NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器在不同相对湿度水平下阻抗变化的情况, 来验证其稳定性。图中在相同的相对湿度水平下, 我们可以看到该湿度传感器的阻抗基本没有变化。因此, NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器具有良好的稳定性, 可以长时间用于测量环境的湿度。

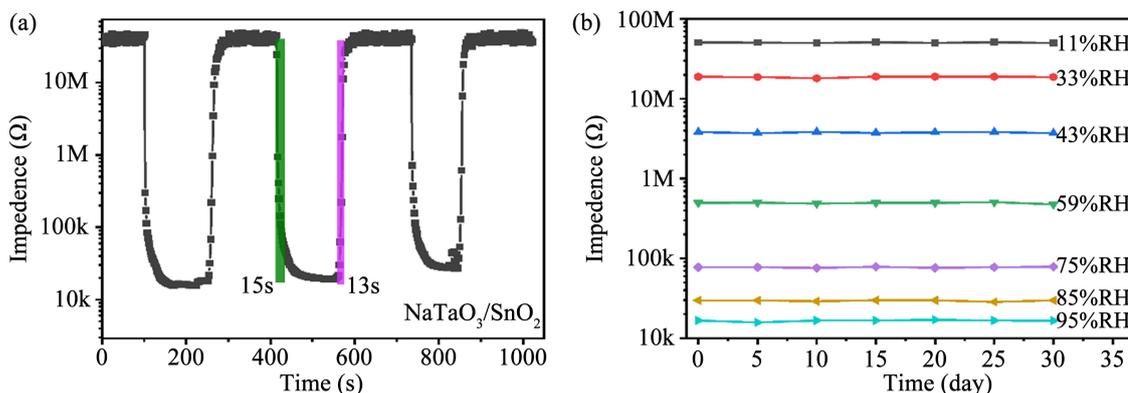


Figure 9. (a) Response/recovery characteristic curve; (b) Long-term stability of the NaTaO₃/SnO₂ humidity sensor at different relative humidity levels

图 9. (a) 响应/恢复特性曲线; (b) NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器在不同相对湿度水平下的长期稳定性

4. 机理解释

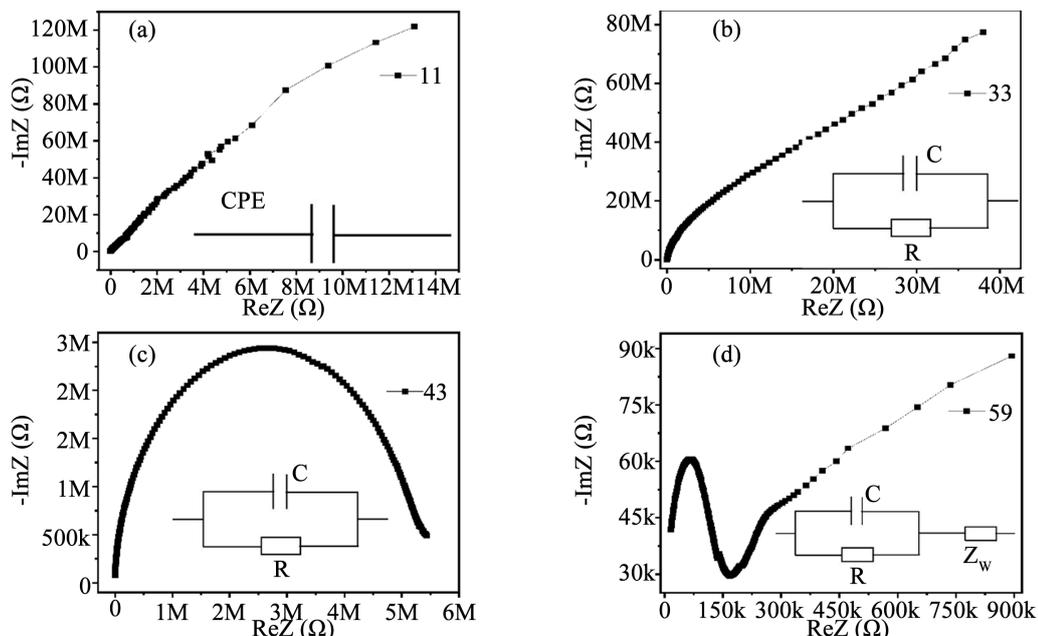


Figure 10. Complex impedance spectrum (CIS) and corresponding equivalent circuit (EC) of NaTaO₃/SnO₂ sensor at 11%~59% RH

图 10. 11%~59% RH 下 NaTaO₃/SnO₂ 传感器的复阻抗谱(CIS)及对应的等效电路(EC)

众所周知, 钙钛矿氧化物和金属氧化物的湿敏传感机理都是与其表面吸附的水分子相关[26]。为了进一步分析 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 湿度传感器的传感机理, 我们结合其复数阻抗谱(CIS)和等效电路(EC)来进行分析。

如图 10(a)所示, 在 11%相对湿度下的复数阻抗谱图为曲率极小的弧线, 几乎呈现出一条直线, 此时化学吸附到 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 材料表面和空隙中的极少量水分子形成了化学吸附水层。化学吸附水层很难转移, 此时的阻抗值很高可以说代表 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 固有阻抗, 对应的等效电路近似元件 CPE [27] [28]。随着相对湿度的增加到 33%时, 少量水分子物理吸附到材料表面, 水分子与活性位点相互作用以及与氧空位相互作用下解离出少量的氢氧根离子(OH^-)和氢离子(H^+), (H^+)在氧空位周围电场作用下在相邻水分子间定向移动形成微弱的电流[29], 此电流可称为漏导电流。

随着湿度增加吸附的水分子也逐渐增加, 从而漏导电流也逐渐增大, 因此复数阻抗谱图如图 10(b)所示: 从一条曲率极小的近似直线的曲线逐渐变成曲率逐渐增大的弧线。此时, 对应的等效电路由电容器(C)和电阻(R)并联组成。当相对湿度增加到 43%相对湿度时, 复数阻抗谱图已完全变成半圆弧, 如图 10(c)所示。在图 10(d)中, 当相对湿度增加到 59%时, 复数阻抗谱图呈现出在半圆弧的尾部区域有一条长的低频尾线[30], 此低频尾线代表 Warburg 阻抗(Z_w)。此时, 对应的等效电路为电容器(C)和电阻(R)先并联然后再与阻抗(Z_w)串联[31]。

在 59%相对湿度条件下, 大量的水分子被吸附到 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 材料表面, 形成连续的液态水层。在液态水层上水分子逐渐分解为 OH^- 和 H_3O^+ , 此时发生 Grotthuss 循环机制($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$) [32], 实现水合氢离子的传递而导电。Grotthuss 机制一般都在低频发生, 因此在复数阻抗谱图的低频端会有一条拖尾线出现。

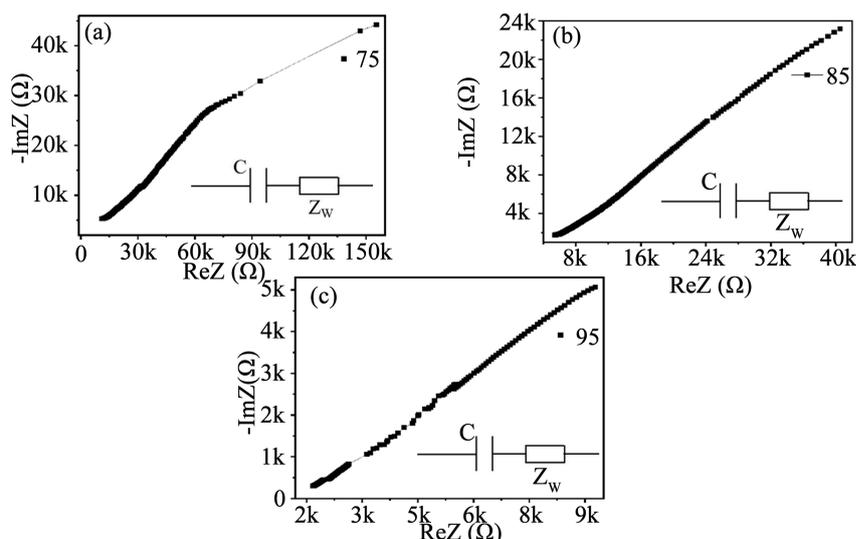


Figure 11. Complex impedance spectrum (CIS) and corresponding equivalent circuit (EC) of $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ sensor at high humidity 75%~95% RH

图 11. 高湿度 75%~95% RH 下 $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 传感器的复数阻抗谱(CIS)及对应的等效电路(EC)

随着湿度不断增加, 从 75%相对湿度到 95%相对湿度, $\text{NaTaO}_3/\text{SnO}_2$ 材料表面吸附的水分子越来越多, 水合氢离子的导电能力也越来越强, 复数阻抗谱图 11(a)~(c)中高频区的半圆弧已经消失, 低频区的拖尾直线越来越长, 最后基本就只剩一条拖尾直线。此时, 复合材料表面吸附了大量的水分, Grotthuss 链式反应明显增强, 水合氢的数量增多且传播速度加快, 从而使材料的电阻迅速下降。与之对应的等效电路是电容(C)与 Z_w 的串联, 此时 Z_w 占绝对优势[33]。

5. 结论

本文采用水热法成功地制备了高性能的 NaTaO₃/SnO₂ 湿敏传感传感器, 系统地研究了其湿度传感性能。制备的材料通过 XRD、SEM、XPS、FTIR 表征, 结果表明, NaTaO₃/SnO₂ 复合材料比表面积比纯 NaTaO₃ 更大, 这使得复合材料表面吸附更多的水分子, 增强了 NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器的性能。NaTaO₃/SnO₂ 复合材料表面氧空位含量明显提升, 使其吸附大量水分, 促进水分子分解为导电离子, 提高 NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器的响应和恢复速度。NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器在 11%~95% 相对湿度范围内具有高响应度 (303,959%)、良好的线性度、低的湿滞 (1.99%)、长期稳定性和快的响应和恢复时间 (分别为 15 s 和 13 s)。通过对 NaTaO₃/SnO₂ 湿度传感器的复阻抗谱分析, 对其传感机理进行了解释。NaTaO₃/SnO₂ 复合材料的成功制备也为具有高湿敏性能的 NaTaO₃ 基电阻传感器的开发提供了新的思路, 具有一定的应用前景。

致 谢

感谢新疆固态物理与器件重点实验室的支持。

参考文献

- [1] Zhang, Y., Chen, Y., Zhang, Y., Cheng, X., Feng, C., Chen, L., Zhou, J. and Ruan, S. (2012) A Novel Humidity Sensor Based on NaTaO₃ Nanocrystalline. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **174**, 485-489. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.08.050>
- [2] Jiang, H., Dai, H., Xia, Y. and He, H. (2010) Synthesis and Characterization of Wormhole-Like Mesoporous SnO₂ with High Surface Area. *Chinese Journal of Catalysis*, **31**, 295-301. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(09\)60052-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(09)60052-8)
- [3] Li, F., Li, P. and Zhang, H. (2021) Preparation and Research of a High-Performance ZnO/SnO₂ Humidity Sensor. *Sensors*, **22**, Article 293. <https://doi.org/10.3390/s22010293>
- [4] Wang, X., Ma, J., Kong, Y., Fan, C., Peng, M. and Komarneni, S. (2019) Synthesis of p-n Heterojunction Ag₃PO₄/NaTaO₃ Composite Photocatalyst for Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance. *Materials Letters*, **251**, 192-195. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.05.078>
- [5] Babu, B., Reddy, I.N., Yoo, K., Kim, D. and Shim, J. (2018) Bandgap Tuning and XPS Study of SnO₂ Quantum Dots. *Materials Letters*, **221**, 211-215. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.107>
- [6] Bhangare, B., Ramgir, N.S., Jagtap, S., Debnath, A.K., Muthe, K.P., Terashima, C., Aswal, D.K., Gosavi, S.W. and Fujishima, A. (2019) XPS and Kelvin Probe Studies of SnO₂/RGO Nanohybrids Based NO₂ Sensors. *Applied Surface Science*, **487**, 918-929. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.176>
- [7] Tang, L., Feng, C., Deng, Y., Zeng, G., Wang, J., Liu, Y., Feng, H. and Wang, J. (2018) Enhanced Photocatalytic Activity of Ternary Ag/g-C₃N₄/NaTaO₃ Photocatalysts under Wide Spectrum Light Radiation: The High Potential Band Protection Mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, **230**, 102-114. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.031>
- [8] Yang, F., Yan, L., Zhang, B., He, X., Li, Y., Tang, Y., Ma, C. and Li, Y. (2019) Fabrication of Ternary NaTaO₃/g-C₃N₄/G Heterojunction Photocatalyst with Enhanced Activity for Rhodamine B Degradation. *Journal of Alloys and Compounds*, **805**, 802-810. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.052>
- [9] Xu, L., Li, C., Shi, W., Guan, J. and Sun, Z. (2012) Visible Light-Response NaTa_{1-x}Cu_xO₃ Photocatalysts for Hydrogen Production from Methanol Aqueous Solution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **360**, 42-47. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.04.006>
- [10] Fang, W., Xing, M. and Zhang, J. (2014) A New Approach to Prepare Ti³⁺ Self-Doped TiO₂ via NaBH₄ Reduction and Hydrochloric Acid Treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, **160-161**, 240-246. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.031>
- [11] Li, Z., Luo, X., Wu, W. and Wu, J. (2017) Niobium and Divalent-Modified Titanium Dioxide Ceramics: Colossal Permittivity and Composition Design. *Journal of the American Ceramic Society*, **100**, 3004-3012. <https://doi.org/10.1111/jace.14850>
- [12] Tse, M.Y., Wei, X. and Hao, J. (2016) High-Performance Colossal Permittivity Materials of (Nb+Er) Co-Doped TiO₂ for Large Capacitors and High-Energy-Density Storage Devices. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 24270-24277. <https://doi.org/10.1039/C6CP02236G>
- [13] Si, R., Xie, X., Li, T., Zheng, J., Cheng, C. and Wang, C. (2020) TiO₂/NaNbO₃ Heterojunction for Boosted Humidity

- Sensing Ability. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **309**, Article ID: 127803. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127803>
- [14] Yu, S., Chen, C., Zhang, H., Zhang, J. and Liu, J. (2021) Design of High Sensitivity Graphite Carbon Nitride/Zinc Oxide Humidity Sensor for Breath Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **332**, Article ID: 129536. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129536>
- [15] Shanker, V., Samal, S.L., Pradhan, G.K., Narayana, C. and Ganguli, A.K. (2009) Nanocrystalline NaNbO₃ and NaTaO₃: Rietveld Studies, Raman Spectroscopy and Dielectric Properties. *Solid State Sciences*, **11**, 562-569. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.08.001>
- [16] Wang, K., Zhang, G., Li, J., Li, Y. and Wu, X. (2017) 0D/2D Z-Scheme Heterojunctions of Bismuth Tantalate Quantum Dots/Ultrathin g-C₃N₄ Nanosheets for Highly Efficient Visible Light Photocatalytic Degradation of Antibiotics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 43704-43715. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14275>
- [17] Elamin, N.Y., Indumathi, T. and Kumar, R.E. (2023) Evaluation of Physicochemical and Biological Properties of SnO₂ and Fe Doped SnO₂ Nanoparticles. *Ceramics International*, **49**, 2388-2393. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.211>
- [18] Yadav, V., Singh, N. and Meena, D. (2022) Investigation of Structural and Optical Properties of Pure SnO₂, ZnO and SnO₂/ZnO Composite Nanorods. *Materials Today: Proceedings*, **62**, 3368-3375. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.255>
- [19] Zhang, B., Tian, Y., Zhang, J.X. and Cai, W. (2011) The FTIR Studies of SnO₂: Sb(ATO) Films Deposited by Spray Pyrolysis. *Materials Letters*, **65**, 1204-1206. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.01.052>
- [20] Zhang, D., Sun, Y.E., Li, P. and Zhang, Y. (2016) Facile Fabrication of MoS₂-Modified SnO₂ Hybrid Nanocomposite for Ultrasensitive Humidity Sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 14142-14149. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b02206>
- [21] Duan, Z., Jiang, Y., Yan, M., Wang, S., Yuan, Z., Zhao, Q., Sun, P., Xie, G., Du, X. and Tai, H. (2019) Facile, Flexible, Cost-Saving, and Environment-Friendly Paper-Based Humidity Sensor for Multifunctional Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 21840-21849. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b05709>
- [22] Mogera, U., Sagade, A.A., George, S.J. and Kulkarni, G.U. (2014) Ultrafast Response Humidity Sensor Using Supramolecular Nanofibre and Its Application in Monitoring Breath Humidity and Flow. *Scientific Reports*, **4**, Article No. 4103. <https://doi.org/10.1038/srep04103>
- [23] Tomer, V.K., Duhan, S., Sharma, A.K., Malik, R., Nehra, S.P. and Devi, S. (2015) One Pot Synthesis of Mesoporous ZnO-SiO₂ Nanocomposites as High Performance Humidity Sensor. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **483**, 121-128. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.07.046>
- [24] Li, X., Zhuang, Z., Qi, D. and Zhao, C. (2021) High Sensitive and Fast Response Humidity Sensor Based on Polymer Composite Nanofibers for Breath Monitoring and Non-Contact Sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **330**, Article ID: 129239. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129239>
- [25] Zhao, Y., Yang, B. and Liu, J. (2018) Effect of Interdigital Electrode Gap on the Performance of SnO₂-Modified MoS₂ Capacitive Humidity Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **271**, 256-263. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.084>
- [26] 张莹. 基于多孔材料和钼酸钠的湿敏传感器的研究[D]: [博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [27] Jiang, K., Zhao, H., Dai, J., Kuang, D., Fei, T. and Zhang, T. (2016) Excellent Humidity Sensor Based on LiCl Loaded Hierarchically Porous Polymeric Microspheres. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 25529-25534. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08071>
- [28] Zhang, D., Zong, X., Wu, Z. and Zhang, Y. (2018) Hierarchical Self-Assembled SnS₂ Nanoflower/Zn₂SnO₄ Hollow Sphere Nanohybrid for Humidity-Sensing Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 32631-32639. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b08493>
- [29] Yang, C., Zhang, H., Gu, W. and Chen, C. (2022) Preparation and Mechanism Investigation of Highly Sensitive Humidity Sensor Based on Ag/TiO₂. *Current Applied Physics*, **43**, 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2022.08.006>
- [30] Jiang, K., Zhao, H., Fei, T., Dou, H. and Zhang, T. (2016) A Guest/Host Composite of Fe(NO₃)₃/Nanoporous Polytriphenylamine Assembly for Humidity Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **222**, 440-446. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.004>
- [31] Song, X., Qi, Q., Zhang, T. and Wang, C. (2009) A Humidity Sensor Based on KCl-Doped SnO₂ Nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **138**, 368-373. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.02.027>
- [32] Shinde, K.P., Pawar, S.S. and Pawar, S.H. (2011) Influence of Annealing Temperature on Morphological and Magnetic Properties of La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃. *Applied Surface Science*, **257**, 9996-9999. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.126>
- [33] Zhang, Y., Zheng, X., Zhang, T., Gong, L., Dai, S. and Chen, Y. (2010) Humidity Sensing Properties of the Sensor Based on Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ Powder. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **147**, 180-184. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.03.045>